

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C07C 121/75

(45) 공고일자 1988년 12월 07일
(11) 공고번호 88-002622

(21) 출원번호	특1982-0005688	(65) 공개번호	특1984-0002774
(22) 출원일자	1982년 12월 20일	(43) 공개일자	1984년 07월 16일
(30) 우선권 주장	332.621 1981년 12월 21일 미국(US) 416418 1982년 09월 13일 미국(US)		
(71) 출원인	셀 인터나초나아레 레사아치 마아츠샤피 비이부이 푸이슈탈 네덜란드왕국 헤이그시 카레르 반 부란트란 30	안토니우스 토니스	
(72) 발명자	새무엘 바아니 소로웨이		
(74) 대리인	미합중국 캘리포니아주 모데스토오시 맨스필드 레인 3401 차윤근, 차순영		

심사관 : 김영우 (책자공보 제1491호)

(54) 플루오로페녹시벤질 에스테르류의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

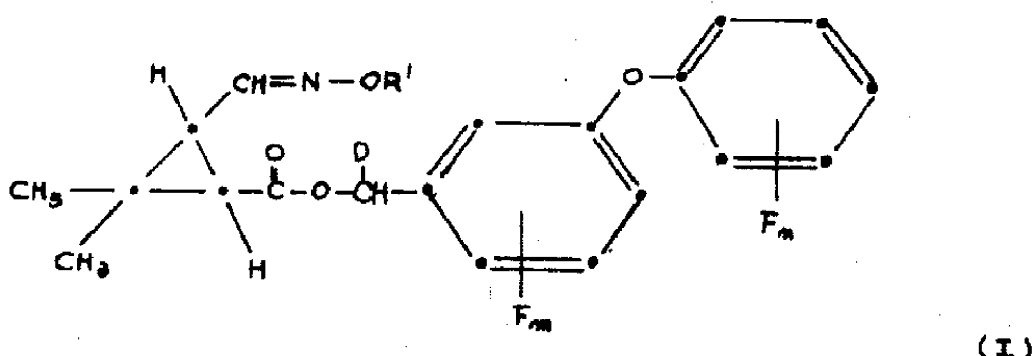
플루오로페녹시벤질 에스테르류의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명의 살충제로서 유용한 플루오로페녹시벤질 에스테르류의 제조방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 이러한 에스테르류를 옥시이미노메틸-시클로프로판-카르복실산으로부터 유도해내는 제조 방법에 관한 것이다.

유럽 특허출원 제5882호에 의하면, 옥시이미노메틸-시클로프로판-카르복실산의 페녹시벤질 에스테르류가 특히 살충능력 및 진드기 구충 능력을 가지고 있음이 알려져 있다. 이제, 본 발명자는 특히 곡식의 이삭벌레 및 진드기에 대해서 우수한 살충능력 및 진드기 구충능력을 갖는 새로운 종류의 에스테르류, 즉 플루오로페녹시벤질 에스테르류 및 그 제조방법을 개발하였다.

본 발명에 의하면 다음 일반식(I)을 갖는 플루오로페녹시벤질 에스테르류가 제공된다.



상기식에서, R¹은 수소원자, C₁-C₁₀의 알킬기, C₃-C₇의 고리를 갖는 시클로알킬기, C₂-C₄의 고리를 갖고 탄소원자의 총합은 4-9개인(시클로알킬)알킬기, C₃-C₇의 알케닐기 혹은 알키닐기, C₆-C₁₂의 아릴기, 또는 C₇-C₁₁의 아랄킬기이며 ; m과n은 각각 0 내지 1로서, m+n은 1또는 2이고 ; D는 수소원자, 시아노기, 또는 에티닐기이며, 다만 D가 시아노 혹은 에티닐이면 그 알코올 부분은 R, S-라세믹 혹은 S-광학 이성질체의 형태를 갖는다.

이러한 에스테르의 예로서는, 알파-에티닐-2-플루오로-3-페녹시벤질 2, 2-디메틸-3[(프로파길옥시이미노)메틸]시클로프로판카르복실레이트, 알파-시아노-3-플루오로-5-페녹시벤질 2,2-디메틸-3[(이소부톡시이미노)메틸]시클로프로판카르복실레이트, 3-(4-플루오로 페녹시)-4-플루오로벤질 2, 2-디메

틸-3[(시클로프로필메톡시이미노)메틸]시클로프로판카복실레이트 등이 있다.

본 발명의 방법에 따라 제조되는 화합물에 있어서 바람직한 것으로는, R^1 이 C_1-C_6 의 알킬기, C_3-C_6 의 고리를 가지며 탄소원자의 총합은 4-8개인 (시클로알킬)알킬기, C_3-C_6 의 고리를 갖는 시클로알킬기, C_2-C_4 의 알케닐기 혹은 알키닐기, C_6-C_{12} 의 아릴기, 혹은 C_7-C_{11} 의 알랄킬기인 것이다.

더욱 바람직한 것으로는, R^1 이 예컨대 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2차부틸, 이소부틸, 3차부틸, 아밀, 이소아밀, 3차아밀, 네오펜틸 및 n-헥실과 같은 C_2-C_6 의 알킬기인 것 ; 또는 예컨대 시클로프로필메틸, 1-(시클로프로필)에틸, 시클로부틸메틸 및 시클로헥실메틸과 같은 C_3-C_5 의 고리를 가지며 탄소원자의 총합은 4-8개인(시클로알킬)알킬기인 것 ; 예컨대 시클로프로필메틸, 시클로부틸, 시클로펜틸 및 시클로헥실과 같은 C_3-C_6 의 고리를 갖는 시클로알킬기인 것 ; 예컨대 알킬 또는 프로파길과 같은 C_2-C_6 의 알케닐기 혹은 알키닐기인 것 ; 예컨대 페닐 및 나프틸과 같은 C_6-C_{10} 의 알릴기인 것 ; 혹은 예컨대 벤질 및 페네틸과 같은 C_7-C_{10} 의 알킬기인 것이 있다.

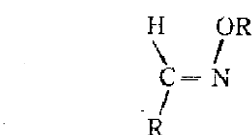
또는 이보다 더 바람직한 것으로는, R^1 이 C_3-C_6 의 알킬기인 것, C_4-C_5 의(시클로알킬)알킬기 혹은 시클로알킬기인 것, 아릴기인 것, 페닐기인 것, 혹은 벤질기인 것이 있다. 특유 유용한 화합물로서는, R^1 이 C_4-C_5 의 알킬기이거나(시클로알킬) 알킬기이거나 혹은 시클로 알킬기인 것이며, 특히 이소부틸, 3차부틸, 2차부틸, 네오펜틸, 시클로프로필메틸, 1-메틸시클로프로필메틸, 그리고 시클로부틸메틸인 것이다.

살충능력을 위하여, 본 발명의 의해 제조된 화합물중의 바람직한 종류는 일반식(1)에서 D가 수소원자 혹은 시아노기이고 m은 1이며 n은 0인 것, 특히 플루오로 원자가 벤질의 탄소원자에 대해 고리의 4위치에 있는 것이다.

즉, 특히 활성적인 화합물의 예로서는 R^1 이 C_4-C_5 의 알킬기이거나(시클로알킬) 알킬기이거나 시클로알킬기이고, D는 시아노기이며, 플루오로원자가 4위치에 있는 것, 다시 말해서 알파-시아노-3-페녹시-4-플루오로벤질 2, 2-디메틸-3-[(네오펜톡시이미노)메틸]시클로프로판카복실레이트, 알파-시아노-3-페녹시-4-플루오로벤질 2,2-디메틸-3-[(시클로부트메톡시이미노)메틸]시클로프로판카복실레이트, 알파-시아노-3-페녹시-4-플루오로벤질 2,2-디메틸-3-[(이소부톡시이미노)메틸]시클로프로판카복실레이트가 있다.

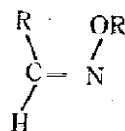
매우 활성적인 또 다른 예로서는 R^1 이 C_4-C_5 의 알킬기이거나 (시클로알킬) 알킬기이거나 시클로알킬기이고, D가 수소원자이며, 플루오로원자가 4위치에 있는 것, 다시 말해서 3-페녹시-4-플루오로벤질 2,2-디메틸-3-[(시클로프로필 메톡시이미노)메틸]시클로프로판카복실레이트, 3-페녹시-4-플루오로벤질 2,2-디메틸-3-[(네오펜톡시이미노)메틸]시클로프로판카복실레이트, 3-페녹시-4-플루오로벤질 2,2-디메틸-3-[(시클로부트메톡시이미노)메틸]시클로프로판카복실레이트, 3-페녹시-4-플루오로벤질 2,2-디메틸-3-[(이소부톡시이미노)메틸]시클로프로판카복실레이트가 있다.

본 발명에 의해 제조된 화합물에서의 옥심 치환기는, 비대칭적으로 치환된 2중 결합에 의해, 기하 이성질체를 형성시킨다. 이들 이성질체는 주로 다음과 같이 표시된다.



엔티(anti)-혹은

E-이성질체



신(syn)-혹은

Z-이성질체

본 발명의 바람직한 예는 옥심 치환체가 Z-이성질체인 에스테르인 것인데, 왜냐하면 이와같은 화합물은 옥심 치환체가 E-이성질체인 것 혹은 E-이성질체와 Z-이성질체의 혼합물인 것에 비해 그 살충능력이 몇배나 강하기 때문이다.

상기 일반식(1)은 산부분의 가능한 모든 형태, 즉 각각의 개별적인 형태 및 혼합물의 형태를 모두 포함한다. 본 발명은 합성에 의해 생성된 산 형태의 모든 살충활성 에스테르, 혹은 인위적으로 생성시킨 혼합물의 모든 살충활성 에스테르를 목적으로 한다. 본 발명의 유용한 예는 산부분이 시스 혹은(1R, 시스) 이성질체의 형태를 갖고 있는 것으로서, 이 부분이 이성질체 형태내에 풍부하여도 좋고 혹은 비교적 순수하더라도 상관없다.

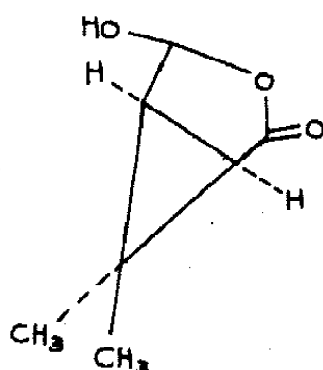
본 발명에서 특히 바람직한 예는 옥심 치환체가 Z-이성질체임과 동시에, 산부분이 시스 혹은 (1R, 시스)형태로서 풍부하거나 혹은 비교적 순수한 것이다.

플루오로를 함유하는 본 발명의 옥시이미노-시클로프로판카복실레이트는 플루오로를 함유하는 페녹시벤질 알코올 혹은 그 반응 유도체를 트리에틸아민의 존재하에서 옥시이미노시클로프로판 석탄산 혹은 그 반응 유도체와 반응시키는 것을 포함하는 에스테르화에 의해 제조될 수 있으며, 이때 상기 반응은 예컨대 환류 초산에틸과 같은 용매내에서 이루어지는 것이 바람직하다. 상기 알코올 및 그 반응 유도체에 대해서는 미국특허 제4218469호 및 제4276306호에 기재되어 있다.

상기 산은 미국특허 제3922269호, 제4282249호, 제4292325호 및 유럽특허 제5882에 기재되어 있으며, 카론알데히드산 혹은 그 반응 유도체(미국특허 제3922269호 참조)를 히드록실아민 혹은 0-치환된 히드록실아민 R^1ONH_2 (이때 R^1 은 상술한 바와 같다)와함께 처리하고, 이어서 만약 R^1 이 수소인 경우에는 이때 생성된 옥심을 바람직하게는 알킬 할라이드 혹은 알케닐 할라이드 등과 함께 히드로 카르빌화시켜서, 알콕실 할라이드 혹은 알케닐 할라이드 등을 생성하거나, 알콕심 혹은 알케닐옥심 등을 생성함으로써 제조된다. 옥심의 형성은 동량의 알데히드 및 히드록실아민 혹은 히드로카르빌옥시아민을 예컨대 알칸올(예 : 에탄올 혹은 디옥산)과 같은 극성 용매내에서 처리함으로써 이루어질 수 있다. 알데히드가 히드록실아민과의 반응에 의해 옥심으로 전환되었을 경우, 그리고 이와같은 옥심을 그 알킬화 유도체 혹은 알케닐화 유도체로 변환시키려고 할 경우에는, 페놀을 알킬화시킬 때 흔히 사용되고 있는 공지의 방법에 의해 이 반응을 수행하여도 좋다. 즉, 수소 할라이드 수용체의 존재하에서 옥심을 예컨대 브로마이드와 같은 알킬 할라이드와 함께 예컨대 에탄올과 같은 극성 용매내에서 처리하고, 그후 반응이 완결될때까지 그 혼합물을 가열하는 것이다.

통상, 옥심의 형성은 예컨대 염화수소와 같은 히드록실아민 혹은 히드로 카르빌옥시아민의 산부가염을 사용하여 행하여진다. R^1 이 메틸인 화합물을 제조하려고 할 경우에는 메톡실아민 염화수소를 사용하여 반응물 1단계로 수행할 수 있으므로 일반적으로 편리하지만, R^1 이 탄소수가 많은 기일 경우에는 우선 옥심을 형성시킨 다음에 이 옥심을 히드록카르빌화시키는 것이 더욱 편리하다.

다른 예로서, 본 발명의 화합물은 다음 구조식(A)을 가지는 시스 혹은 (1R, 시스)-카론알데히드산 (미국 특허 제3723469호 참조)을 구조식 $R^1ONH_3^-W$ (이때 R^1 은 상술한 바와 같고, W는 염형성 능력이 있는 무기산의 음이온이다)의 0-치환된 히드록실아민염과 함께 처리함으로써 제조될 수도 있다.



(A)

이때의 적당한 무기산으로서의 예컨대 염화수소산 혹은 브롬화 수소산과 같은 할로겐화 수소산류, 예컨대 황산 혹은 플루오로황산과 같은 황산류, 예컨대 인산과 같은 인산류, 그리고 예컨대 질산과 같은 질소 산류, 또는 예컨대 붕산이나 플루오로붕산과 같은 붕소산류가 있다.

이 반응은 탄산수소 나트륨, 주석산수소 칼륨, 인산수소2나트륨등을 포함하는 다열기성 산의 알칼리 금속염과 같은 완충액의 존재하에서의 수성매질내에서 수행하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 1몰의 카론알데히드산에 대해서는 1몰의 완충액이 사용된다. 반응제들 사이의 몰 비율은 중요한 것이 아니므로 광범위하게 변할 수는 있지만, 0-치환된 히드록실아민염과 카론알데히드산의 몰 비율은 1.0 내지 1.5인 것이 적당하며, 바람직하게는 1.02 내지 1.30이다.

이 반응은 반응제들의 혼합물을 예컨대 교반함으로써 액상매질내에서 수행되는 것이 일반적이다. 형성된 옥적화합물은 여과, 추출 혹은 기타의 공지방식으로 회수한다. 반응 온도는 중요한 것이 아니며, 실온으로 부터 정상 압력하에서의 어떠한 용매의 환류온도까지 광범위하게 변할 수 있다. 이 온도는 일반적으로 0°C-50°C이다.

반응매질내에서는 소량의 보조 용매가 사용될 수도 있다. 적당한 보조용매로서는 C_1-C_6 의 저급 알코올, 예를들면 메탄올, 에탄올 등이 있다.

형성된 시스 혹은 (1R, 시스)-산은 예를들면 용매(예 : 환류 초산에틸)내에서 트리에틸아민의 존재하에 아릴메틸 할라이드와의 반응과 같은 상술한 바와 같은 방식에 의해 본 발명의 에스테르 화합물로 전환된다.

본 발명의 의해 제조되는 화합물의 범위내에는, 살충용으로 허용될 수 있는 보조제(즉, 적어도 1종류의 담체 혹은 계면활성제) 및 활성성분으로서 적어도 1종류의 본 발명의 살충활성 에스테르로 구성되는 살충조성물로 포함된다. 이와 마찬가지로, 본 발명에는 본 발명에 의한 적어도 1종류의 화합물을 살충용으로 유효한 양만큼 해충이나 혹은 해충지역에 가함으로써 곤충, 진드기 혹은 기타의 절족(節足) 해충을 제거하는 방법도 포함된다.

살충활성의 범위에 있어서, 본 발명에 의한 화합물은 산 및 알코올의 배합정도에 따라 감충류, 인시류(특히 유충), 쌍시류, 직시류, 반시류, 진드기류 등에 대해 선택적인 혹은 비선택적인 활성을 나타낸다. 본 발명에 의한 조성물은 모기, 파리, 바퀴벌레 등과 같이 병원균을 옮기는 곤충, 또는 바구미(시토피루스 오리지)와 진드기와 같은 곡식에 대한 곤충류, 그리고 메뚜기, 푸른잎 메뚜기(네포테릭스 비폰타투스 신티셉스 우울러), 등어리에 사각무늬가 있는 나방(플루텔라 마쿨리페니스 커어티스), 배추벌레(피에리스 라피리네), 벚줄기벌레(칠레 수프레살리스 워커), 옥수수 이삭벌레 유충(헬리오티스 지이 보오디), 잔디 등과 같은 농업적으로 유해한 곤충류 등을 제어하는데 매우 유용하

다.

본 발명의 에스테르류는 추수된 곡식, 원예 수품, 그리고 온실내의 작물에 대해 사용된다. 본 명세서의 "담체"라는 용어는 유기 혹은 무기, 그리고 합성 혹은 천연의 불활성 물질로서 활성 화합물과 함께 혼합 혹은 제제화됨으로써 식물, 종자, 토양 혹은 기타의 처리대상물에 가하여 주거나, 저장하거나, 운송하거나, 혹은 취급하기에 용이하도록 하여주는 물질을 의미한다. 이 담체는 고체일 수도 있고, 액체일 수도 있다.

적당한 고체 담체로서는 규조토와 같은 천연 실리카 등의 실리케이트, 활석과 같은 마그네슘 실리케이트, 애터펄사이트 및 버어미큘라이트와 같은 마그네슘 알루미늄 실리케이트, 규조토와 몬토모릴로나이트 및 운모와 같은 알루미늄 실리케이트, 칼슘 카보네이트, 칼슘 설페이트, 합성 수화 실리콘 옥사이드 및 합성 칼슘 실리케이트 혹은 합성 알루미늄 실리케이트, 탄소 혹은 황과 같은 원소, 쿠마론 수지 혹은 PVC 혹은 스티렌 중합체 및 공중합체와 같은 천연 및 합성수지, 고체 폴리클로로페닐, 밀랍 혹은 파라핀 왁스 혹은 염화화 무기왁스와 같은 왁스 및 역청질, 옥수수대가루 혹은 호도 껍질과 같은 저급 유기 고형질, 그리고 과인산염과 같은 고체 비료 및 천연 혹은 합성 점토질이 있다.

적당한 액체 담체의 예로서는 본 발명 화합물에 적합한 용매, 그리고 독성물질을 녹일 수 없거나 혹은 극히 소량만을 녹일 수 있는 액체가 있다. 이와같은 용매 및 액체 담체의 예로서는 일반적으로 물, 이소프로필 알코올과 같은 알코올류, 아세톤 혹은 메틸 에틸 케톤 혹은 메틸이소부틸 케톤 그리고 시클로헥사노와 같은 케톤류, 에스테르류, 벤젠 혹은 톨루엔 혹은 크실렌과 같은 방향성 탄화수소류, 등유 혹은 경유와 같은 석유 증류물, 염화메틸렌 혹은 과염화메틸렌 혹은 삼염화 에탄가 같은 염소화 탄화수소류, 그리고 액화(혹은 기화)된 가스화합물이 있다. 서로 다른 액체들의 혼합물도 때때로 적합하다.

계면활성제가 사용된다면, 이 계면활성제는 유화제여도 좋고, 분산제여도 좋으며, 혹은 습윤제여도 좋다. 이것은 비이온성이어도 이온성이어도 상관없으나, 바람직하게는 이들 모두의 혼합물인 것이 좋다. 살충제의 제제에 있어서 통상 사용되는 계면활성제를 사용하여도 좋다. 이와같은 계면활성제의 예로서는, 폴리아크릴산 및 리그닌 설폰산의 나트륨염이나 칼슘염, 분자내에 적어도 12개의 탄소 원자를 함유하는 지방산 혹은 지방족 아민이나 아미드와 에틸렌 옥사이드 및 (혹은) 프로필렌 옥사이드와의 축합생성물, 글리세롤 혹은 솔비탄 혹은 자당이나 펜타에리트리톨과 같은 지방산

에스테르, 저분자량의 모노-혹은 디-혹은 트리-알킬아민의 지방산염, 이들과 에틸렌 옥사이드 및(혹은) 프로필렌 옥사이드와의 축합물, 예컨대 P-옥틸페놀이나 P-옥틸크레졸과 같은 지방산 알코올 혹은 알킬 페놀과 에틸렌옥사이드 및(혹은) 프로필렌 옥사이드와의 축합생성물, 이들 축합 생성물의 설페이트 혹은 설포네이트, 알칼리금속염 혹은 알칼리도 금속염(바람직하게는 설폰산화 피마자유의 나트륨염, 그리고 예컨대 나트륨 도데실벤젠 설포네이트와 같은 나트륨 알킬아릴 설포네이트), 그리고 에틸렌 옥사이드의 중합체 및 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드와의 공중합체가 있다.

본 발명에 따라 제조된 조성물은 습윤성 분말, 분진, 과립, 용액, 유화성 농축물, 유탁액, 현탁 농축물, 그리고 에어로졸로 제제화될 수 있다. 곤충에 대한 미끼의 형태로서 캡슐화제제 및 제어된 방출제제도 또한 가능하다. 습윤성 분말은 통상 25Wt.%, 50Wt.%, 혹은 75Wt.%의 독성물질을 함유하도록 제조되며, 고체 담체외에도 3-10Wt.%의 안정화제 및(혹은) 예컨대 침투제 혹은 고착제와 같은 기타의 첨가제를 함유한다. 분진(dust)은 통상 습윤성 분말과 같은 조성의 분진 농축물로 제제화되지만 분산제를 함유하지는 않으며, 들판에서 또다른 고체 담체로서 희석화되어서 통상 0.5-10Wt.%의 독성물질을 함유하는 조성물로 하여 사용된다. 과립은 플라스틱 추출법, 혹은 응집법에 의해 제조된다. 일반적으로, 이 과립에는 0.5-25Wt.%의 독성물질과 0-10Wt.%의 첨가제(예컨대, 안정화제, 방출 변성제 및 결합체)가 포함된다. 유화성 농축물에는 용매, 필요에 따라서는 보조용매, 10-50W/V%의 독성물질, 2-20W/V%의 유화제, 그리고 0-20W/V%의 적당한 첨가제(예컨대, 안정화제, 침투제 및 부식 방지제)가 포함된다.

현탁 농축물은 안정화되고, 침전이 없으며 유동성이 있도록 제조되며, 통상 10-75Wt.%의 독성물질, 0-5Wt.%의 분산제, 0.1-10Wt.%의 현탁제(예컨대, 보호 콜로이드), 0-10Wt.%의 적당한

첨가제(예컨대, 거품방지제, 부식방지제, 안정화제, 침투제, 고착제), 그리고 담체로서의 물 또는 독성물질이 용해될 수 없는 유기액체를 포함한다. 침전을 방지하거나 혹은 물의 동결을 방지하기 위하여서는, 담체내에 어떤 유기 첨가제 혹은 무기염을 용해시켜도 좋다.

예컨대 본 발명에 따른 습윤성 분말 혹은 유화성 농축물을 물로 희석시켜서 얻은 조성물인 수성 분산제 혹은 유탁액도 본 발명의 범위내에 포함된다.

또한, 본 발명의 조성물에는 예컨대 살충능력, 제초능력, 살균능력이 있는 기타의 성분, 혹은 미끼나 덮으로 하기 위한 음식 성분 등의 유인제를 함유할 수도 있다.

특히 유용한 화합물은 본 발명 화합물의 2종 혹은 그 이상을 혼합하여서, 또는 일반적인 종류의 "제충국(Pyrethroid)" 화합물과 함께 사용가능한 것으로 알려져 있는 협력근(Synergist), 특히 알파-[2-(2-부톡시에톡시)에톡시]-4, 5-메틸렌디옥시-2-프로 필톨루엔(피페로닐 부톡사이드로도 알려져 있음), 1, 2-메틸렌디옥시-4-[2-(옥틸설페닐)프로필]벤젠-4-(3,4-메틸-에네디옥시페닐)-5-메틸-1, 3-디옥산(사프록산으로도 알려져 있음), N-(2-에틸헥실)비시클로-[2, 2, 1]헵트-5-엔-2, 3,-디카복사미드, 옥타글로로디프로필 에테르, 이소보르닐 티오시아노 아세테이트, 그리고 알레트린 및 피레트린으로 사용되는 협력근을 이용하여서 얻을 수도 있다. 기타의 시클로프로판카복실레이트, 유기 포스페이트형 살충제, 혹은 카바메이트형 살충제를 포함하는 기타의 생화학제를 사용하여 유용한 조성물을 제조할 수도 있다.

본 발명에 의한 조성물은 보호될 지역에 대해 유효량의 독성물질을 공급하기에 충분한 양으로 가해진다. 이때의 투여량은 사용된 담체의 종류에 따라, 적용방법 및 상태, 즉 이 제제가 그 적용지역에 에어로졸의 형태로 존재하는가 혹은 필름으로서 혹은 불연속 입자로서 존재하는가에 따라, 그리고 필름의 두께 혹은 입자의 크기, 제어될 곤충의 종류 등과 같은 여러가지 인자들에 좌우되며, 이들

인자들을 고려하여 적절한 투여량을 결정하는 것은 당업자들에게는 용이한 일일 것이다. 그러나, 보호될 현장에 유효한 본 발명 독성물질의 양(즉, 투여량)은 일반적으로 제제의 전체 중량을 기준으로 하여 0.01%-0.5%정도이며, 경우에 따라서는 유효 농도가 상시와 같은 전체 중량을 기준으로 하여 0.001%정도로 낮거나 2%정도로 높을 수도 있다.

본 발명에 의해 제조된 에스테르류의 시스 혹은 (1R, 시스)형태에 있어서의 우수한 활성은, 이들 형태의 에스테르가 옥시이미노로 치환된 에스테르의 라세미체내에 통상 존재하는 양보다 큰 양으로 존재할 경우에 유용하게 이용된다. 따라서, 본 발명 에스테르류의 시스 혹은 (1R, 시스)형태를 기타의 입체 이성질체가 실질적으로 존재하지 않는 형태로 이용하면, 예를 들어 시스 혹은 (1R, 시스) 이성질체의 순도가 70-85% 이상이 되도록 이용하면, 바람직하게는 이 시스 혹은 (1R, 시스) 이성질체의 순도가 90% 이상 또는 95% 이상이 되도록 하여서 이용하면 바람직하다.

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 설명한다. 이들 실시예는 본 발명을 단지 예시하기 위한 것이다.

[실시예 1]

3-페녹시-4-플루오로벤질 (1R, 시스)-2, 2-디메틸-3-[(이소부톡시이미노)메틸] 시클로프로판카복실레이트 1.0g의 (1R, 시스)-2, 2-디메틸-3-[(이소부톡시이미노)메틸]시클로프로판카복실산과, 1.32g의 3-페녹시-4-플루오로벤질 브로마이드와, 0.48g의 트리메틸아민을 40ml의 초산에틸내에서 반응시킨 혼합물을 가열하여 환류시켰다. 17시간 후에, 이 반응 혼합물을 100ml의 물속에 붓고, 500ml씩의 디에틸 에테르를 이용하여 3회 추출하였다. 추출물을 모아서 100ml의 물 및 이어서 100ml의 염화나트륨 수용액으로 세척하고 건조시킨 후에, 이것을 압착하여서 1.4g의 점성이 있는 황색 기름을 얻었다. 이 기름을 실리카상에서 크로마토그래피하고 헥산내에서 30%의 디에틸에테르로 용출시켜서, 목적화합물 670mg을 얻었다.

[실시예 2]

알파-시아노-3-페녹시-4-플루오로벤질 (1R, 시스)-2,2-디메틸-3-[(이소부톡시이미노)메틸]시클로프로판카복실레이트

1g의 (1R, 시스)-2,2-디메틸-3-[(이소부톡시이미노)메틸]시클로프로판카복실산을 12ml의 톨루엔에 용해시킨 용액에, 0.33g의 탄산칼륨과 38mg의 테트라부틸암모늄 수소 설페이트와 20mg의 벤질트리메틸암모늄 클로라이드를 8ml의 물에 용해시킨 용액을 가하고, 이어서 5ml의 톨루엔에 용해된 1.2g의 알파-시아노-3-페녹시-4-플루오로벤질브로마이드를 가하였다. 3ml의 물을 더욱 가한 후에, 이 반응 혼합물을 교반하고 밤새 60℃로 가열하였다. 이 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켜 100ml의 물에 부어 넣고, 50ml씩의 디에틸에테르로 4회 추출하였다.

이들 추출물을 모아서 염화나트륨 수용액으로 세척하고 건조시킨후에, 이것을 압착하여서 1.5g의 황색기름을 얻었다. 이 기름을 실리카상에서 크로마토그래피하고 헥산내에서 25% 디에틸에테르로 용출시킨 다음에, 이 생성물을 톨루엔/헥산/디에틸에테르가 42 : 54 : 2인 용출제를 사용하여 실리카상에서 재차 크로마토그래피하여서, 목적 화합물 700mg을 기름의 형태로 얻었다.

[실시예 3]

3-페녹시-4-플루오로벤질 시스-2, 3-디메틸-3-[(네오펜톡시이미노)메틸]시클로프로판카복실레이트

0.47g의 시스-2,2-디메틸-3-[(네오펜톡시이미노)메틸] 시클로프로판카복실산을 10ml의 톨루엔내에 용해시킨 용액에, 0.2g의 탄산칼륨과 50mg의 테트라부틸암모늄 설페이트와 50mg의 벤질 트리메틸암모늄 클로라이드를 6ml의 물에 용해시킨 용액을 가하고, 이어서 10ml의 톨루엔내에 용해시킨 0.58g의 3-페녹시-4-플루오로벤질 브로마이드를 가하였다. 이 반응 혼합물을 밤새 교반하며 55-70℃로 가열한 후, 실온으로 냉각 시키고, 150ml의 물속으로 부어넣고, 100ml씩의 디에틸에테르를 사용하여 3회 추출하였다. 이들 추출물을 모아서 염화나트륨 수용액으로 세척하고, MgSO₄로 건조시키고, 이것을 압착하여서 0.98g의 무색 기름을 얻었다. 이때의 조잡한 기름을 15 : 1디에틸에테르/헥산 용출제를 사용하여 실리카상에서 크로마토그래피 하여서, 무색이며 점성이 있는 기름 형태의 목적 화합물 0.86g을 얻었다.

[실시예 4]

알파-시아노-3-페녹시-4-플루오로벤질 시스-2,2-디메틸-3-[(네오펜톡시이미노)메틸]시클로프로판카복실레이트

0.47g의 시스-2, 2-디메틸-3-[(네오펜톡시이미노)메틸]시클로프로판카복실산을 10ml의 톨루엔에 용해시킨 용액에, 0.5g의 탄산칼륨과 50mg의 벤질트리메틸암모늄클로라이드와 50mg의 테트라부틸암모늄 수소 설페이트를 6mg의 물에 용해시킨 용액을 가하고, 이어서 0.89g의 알파-시아노-3-페녹시-4-플루오로벤질브로마이드를 10mg의 톨루엔에 용해시킨 용액을 가하였다. 반응 혼합물을 밤새 75℃로 가열한 다음에 실온으로 냉각시키고, 이것을 100ml의 물에 부어넣고, 50ml씩의 디에틸에테르를 사용하여 3회 추출하였다. 이들 추출물을 모아서 MgSO₄ 상에서 건조시키고 압착시켜서 1.5g의 기름을 얻었으며, 이때의 조잡한 기름을 디에틸에테르-헥산 용출제를 사용하여 실리카상에서 크로마토그래피시켜서, 점성이 있는 황색 기름형태의 목적 화합물 1.02g을 얻었다.

[실시예 5]

3-페녹시-4-플루오로벤질 (1R, 시스)-2,2-디메틸-3-[(네오펜톡시이미노)메틸]시클로프로판카복실레이트

실시예 3에 기재된 바와 같이, 0.65g의 (1R, 시스)-2,2-디메틸-3-[(네오펜톡시이미노)메틸]시클로프로판카복실산과 0.6g의 탄산칼륨과 60mg의 테트라부틸암모늄 수소 설페이트와 60mg의 벤질 트리메틸암모늄 클로라이드를 물에 용해시킨 혼합물과 톨루엔을 0.81g의 3-페녹시-4-플루오로벤질브로마이드

와 반응시켰다. 실시예3의 방법에 따라 목적 화합물을 회수하여서, 조잡한 목적 화합물 1.42g을 얻었다. 크로마토그래피 정제법에 의하여 목적 화합물 0.77g을 얻었다.

[실시예 6]

알파-시아노-3-페녹시-4-플루오로벤질 (1R, 시스)-2,2-디메틸-3-[(네오펜톡시이미노)메틸]시클로프로판카복실레이트

0.82g의 (1R, 시스)-2,2-디메틸-3-[(네오펜톡시이미노)메틸]시클로프로판카복실산을 10ml의 톨루엔에 용해시킨 용액에, 0.62g의 탄산칼슘과 60mg의 테트라부틸암모늄 수소 설페이트와 60mg의 벤질트리에틸암모늄 클로라이드를 8ml의 물에 용해시킨 용액을 가하고, 이어서 1.1g의 알파-시아노-3-페녹시-4-플루오로벤질 브로마이드를 10ml의 톨루엔에 용해시킨 용액을 가하였다. 이 반응 혼합물을 18시간동안 75-80℃로 가열하여 실온으로 냉각시키고, 300mg의 물속에 부어넣고, 100mg씩의 디에틸에테르를 사용하여서 3회 추출시켰다. 이들 추출물을 모아서 염화나트륨 수용액으로 세척하여 $MgSO_4$ 상에서 건조시킨 후에 이것을 압착시켜서 1.44g의 황색 기름을 얻었다. 헥산내의 25% 디에틸에테르를 용출제로 사용하여 상기 기름을 실리카상에서 크로마토그래피하여서, 황색 기름형태의 목적 화합물 1.22g을 얻었다.

[실시예 7]

3-페녹시-4-플루오로벤질 시스-2,2-디메틸-3-[(이소부톡시이미노)메틸]시클로프로판카복실레이트

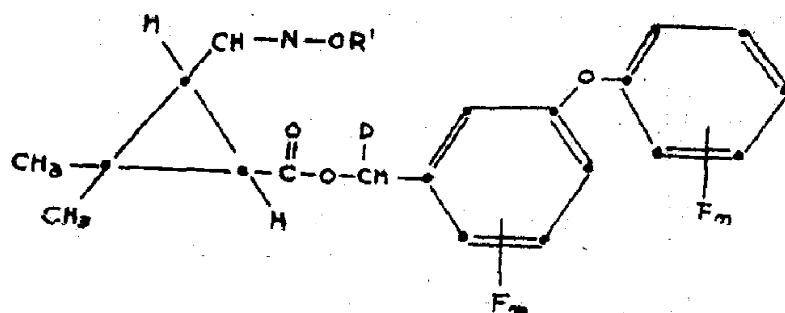
22부의 시스-2,2-디메틸-3-[(이소부톡시이미노)메틸]시클로프로판카복실산, 28부의 산, 28부의 3-페녹시-4-플루오로벤질 브로마이드, 11부의 트리에틸아민, 그리고 200부의 초산에틸의 용액을 3시간동안 환류시켰다. 이 반응 혼합물을 염화메틸렌으로 희석하고, 물로 세척하고, 황산마그네슘상에서 건조시킨 후에, 이것을 압축하여서 기름형태의 화합물을 얻었다. 에테르-펜탄올 용출제를 사용하여서 실리카 컬럼상에서 크로마토그래피시켜서, 기름형태의 목적 화합물을 얻었다.











[실시예 8-37]

실시예 1-7에 기재된 바와 유사한 방법에 따라서, 옥심 치환체내에 E-Z형태를 가진 다음 표1의 화합물들을 제조하였다.

[표 1]

플루오로를 함유하는 옥시이미노시클로프로판카복실레이트



실시예	R'	D	m, n	중유오로의 고리위치	상이성질체 의 형태
8	-CH ₃	-C≡CH	0.1	3	1R, 트랜스
9	-CH(CH ₃) ₂	CN	1.0	2	1R, 시스
10	-CH ₂ CH=CH ₂	H	0.1	2	시스-트랜스
11	벤젠	H	0.1	3	트랜스
12	C ₆ H ₅	H	0.1	4	트랜스
13	-CH(CH ₃)C ₂ H ₅	CN	1.0	4	시스
14	-페닐	-C≡CH	1.1	2, 2	시스-트랜스
15	n-C ₈ -H ₂	H	1.1	3, 4	시스-트랜스
16	n-C ₈ -H ₂	H	1.1	2, 4	트랜스
17	-C(CH ₃) ₃	CN	1.0	3	시스
18	CH ₂ (CH ₃) ₃ CH ₃	CN	1.0	4	시스
19	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CN	1.0	4	시스
20	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CN	1.0	4	시스
21	-CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	CN	1.0	4	시스
22	-CH ₂ - 	CN	1.0	4	시스
23	-CH ₂ - 	CN	1.0	4	시스
24	 -CH ₂	CN	1.0	4	시스
25	-CH(CH ₃) ₂	-C-CH	1.1	3, 3	트랜스
26	-CH ₂ - 	H	1.1	2, 2	시스
27	CH ₂ - 	CN	1.0	4	1R, 시스
28	-CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	H	0.1	2	시스-트랜스
29	-CH ₂ CH ₂ CH=CHCH ₃	H	1.1	3, 3	트랜스
30	CH(CH ₃) 	CN	1.0	4	1R, 시스
31	CH ₂ C(CH ₃) ₂	CN	1.0	4	트랜스
32	CH(CH ₃) 	H	1.0	4	시스
33	CH ₂ C(CH ₃) ₃	CN	1.0	4	1R, 트랜스
34	CH ₂ - 	CN	1.0	4	1R, 시스
35	-CH(CH ₃) 	H	1.0	4	시스
36	-CH ₂ (CH ₃) ₈	H	1.0	4	시스-트랜스
37	CH ₂ - 	H	1.0	4	시스-트랜스

[실시예 38(살충활성)]

다음과 같은 독성 시험에 대한 시험방법을 사용하여, 곤충 및 진드기 해충에 관한 본 발명 화합물의 활성도를 측정하였다.

I. 파리(무스카 도메스티카(린네))에 대해서는, 5일생 파리 50마리를 가두어놓고 시험화합물 용액 0.6ml를 분무하였다. 분무후, 파리들을 CO₂로 마취시키고, 우유 먹이가 있는 회복실로 옮겼다. 이와 같은 회복실내에 18-20시간 방치한 후에, 치사율을 계산하였다. 죽은 파리의 수 및 죽어가는 파리의 수를 모두 세어보았다. 이와같은 시험을 각각의 시험화합물에 대하여 그 투여량을 여러가지로 다르게 하면서 수행되었다.

II. 완두콩 진드(아크리토시폰 피숨(해리스))에 대해서는, 넓은 공식물에 100마리의 진드를 위치시키고 시험하였다. 유화제를 함유하는 물로 시험화합물의 아세톤 용액을 희석시켜서 이것을 식물에 분무하고, 이 식물을 용기에 넣어 실험실 조건하에서 18-20시간 방치하고, 그후 용기내에 살아있는 진드의 수를 세어 보았다. 이와같은 시험은 각각의 시험화합물에 대하여 그 투여량을 여러가지로 다르게 하면서 수행되었다.

III. 성숙한 암컷 2점 거미 진드기(테트라니쿠스 우르티케(코호))에 대해서는, 얼룩 강남콩 잎의 밑면에 50-75마리의 진드기를 위치시키고 시험하였다. 유화제를 함유하는 물로 시험화합물의 아세톤 용액을 희석시켜서 이것을 상기 앞에 분무하고, 이 잎을 실험실 조건하에서 20시간동안 방치한 다음, 죽어가는 진드기의 수를 세었다. 이와같은 시험은 시험화합물들의 투여량을 여러가지로 다르게 하면서 수행되었다.

IV. 옥수수 이삭벌레 유충(헬리오티스 지이(보디))에 대해서는, 유화제를 함유하는 물로 시험화합물의 아세톤 용액을 희석시키고, 이것을 넓은 공식물에 분무하여서 시험하였다. 분무 직후에, 5마리의 유충을 식물로 옮겨서 44-46시간동안 방치하고, 그후 죽은 유충의 수 및 죽어가는 유충의 수를 세어 보았다. 이와같은 시험은 각각의 시험화합물에 대하여 그 투여량을 여러가지로 다르게 하면서 수행되었다.

상기와 같은 각 경우에 있어서, 본 발명 화합물의 독성을 통상의 살충제(파라티온)와 비교하고, 시험된 곤충 혹은 진드기의 동일한 치사율(50%)을 타나내는데 필요한 본 발명 화합물의 양과 통상의 살충제의 양과의 비율을 계산하여 상대독성으로 하였다. 이때, 통상의 살충제의 양을 임의로 100으로 잡고, 본 발명 화합물의 독성을 이에 대한 독성지수로 표시하여서, 이 본 발명 화합물의 독성을

통상 살충제의 독성과 비교하였다. 다시 말해서, 독성지수가 50인 시험화합물은 통상의 살충제에 비해 활성이 절반이라는 의미이며, 독성지수가 200인 시험화합물은 통상의 살충제의 2배에 해당하는 활성을 가지고 있다는 의미이다. 이와같은 독성지수는 다음의 표 11에 나타나 있다.

또한, 본 발명에 의해 제조된 화합물은 미국특허 제3922269호, 제4211792호, 제4282249호, 제4292325호에 기재된 바와 같이 구조적으로 매우 유사한 화합물에 비하여 어떤 종류의 해충, 특히 옥수수 이삭벌레의 유충이나 진드기의 제어에 있어서 예상밖의 우수한 활성을 나타내는 것으로 판명되었다.

[표 11]

통상의 파라티온의 독성지수를 100으로 하였을 때의 본 발명 화합물의 독성지수로 표시된 살충활성

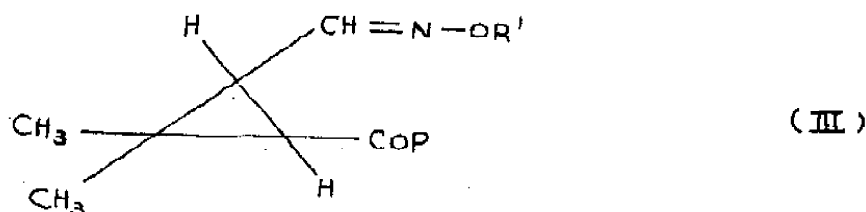
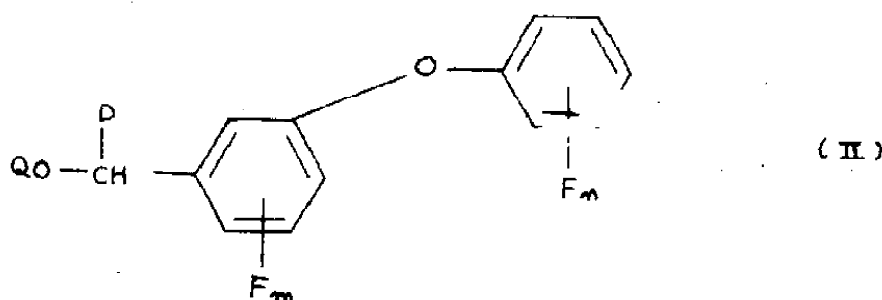
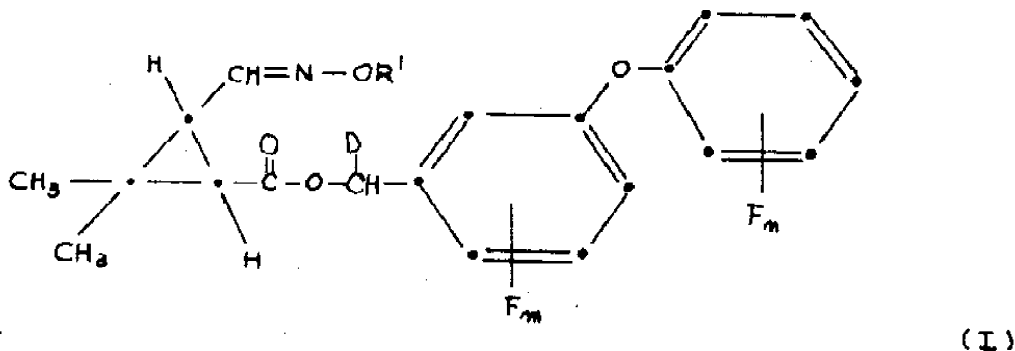
실시예	파 리	완두콩 진드기	옥수수 이삭벌레	2점 거미 진드기
1	500	200	2000	270
2			2300	1100
3	70	160	2300	540
4	400	1650	1000	670
5	140	280	1050	880
6	940	6200	4600	1650

는 "시험하지 않았음"을 의미한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

다음 일반식(II)의 알코올 혹은 그 반응 유도체를 다음 일반식 (III)의 옥시이미노시클로프로판카복실산 혹은 그 반응 유도체와 반응 시킴을 특징으로 하여 다음 일반식(I)의 화합물을 제조하는 방법.



상기식에서, R¹은 수소원자, C₁-C₁₀의 알킬기, 고리내에 3-7의 탄소원자를 가지며 전체 탄소수는 4-9인(시클로알킬) 알킬기, 고리내에 3-7개의 탄소원자를 갖는 시클로알킬기, C₂-C₄의 알케닐기 혹은 알킬닐기, C₆-C₁₂의 아릴기, 또는 C₇-C₁₁의 아랄킬기이며, m과n은 각각 0혹은 1로서 m+n은 1혹은

2이고, D는 수소원자, 시아노기, 혹은 에티닐기로서, 다만 D가 시아노기 혹은 에티닐기일 경우에는 그 알코올 부분이 R, S-라세미체의 형태이거나 S-광학형태이며, P와Q는 서로 반응하여서 에스테르 결합을 형성할 능력이 있을 원자 혹은 관능기이다.